Untersuchungen über die Konstitution der Zinn-Kadmium- und der Zinn-Wismut-Legierungen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Armin Bucher

aus Regensberg (Kt. Zürich)

Mit zwei Tafeln

Basel 1916

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

1916

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 11. Juli 1916.

Prof. Dr. Fr. Fichter,
Dekan.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 562

Meinen lieben Eltern

Untersuchungen über die Konstitution der Zinn-Kadmium- und der Zinn-Wismut-Legierungen.

Von Armin Bucher.

Mit 11 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Einleitung.

Schon seit langer Zeit wurde nach neuen Methoden zur Bestimmung der Zustandsdiagramme von binären Legierungen geforscht. Da die thermische Analyse in vielen Fällen nicht zum Ziele führt, versuchte man andere physikalische Eigenschaften der Metalle als Grundlage der Bestimmung der Diagramme zu verwerten. Die ersten Forschungen darüber stellen die klassischen Untersuchungen von Mathiessen im Jahre 1860 vor. Dieser fand zuerst die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen von ihrer Zusammensetzung auf und teilte auf Grund seiner Forschungen die Metalle in zwei verschiedene Gruppen ein: Solche, die untereinander legiert, eine der Mischungsregel entsprechende Leitfähigkeit haben, und solche, deren Leitfähigkeit geringer ist. Später aber fand Le Chatelier Abweichungen und sah sich gezwungen, eine neue Gruppe hinzuzufügen. Die weitere Forschung hat im wesentlichen die Klassifikation von Le Chatelier angenommen und heute werden die Legierungen in folgende drei Gruppen geteilt.

1. Solche, in denen beide Bestandteile als ein einfaches Gemenge vorhanden sind,
2. solche, die Verbindungen enthalten,
3. solche, die Mischkristalle bilden.

Von neueren Arbeiten sind hauptsächlich zu nennen die Arbeiten von Guertler[1], Lorenz[2], Stepanow[3], Kurnakow[4] etc.

Als Methoden zur Untersuchung der Konstitution wurden angewendet: Die thermische Analyse, die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, der Magnetisierbarkeit, der thermoelektrischen Kraft, der Ausdehnungskoeffizienten und die mikroskopische Analyse der Metallschliffe.

[1] Guertler, *Z. f. anorg. Chem.* 54 (1907), 61.
[2] Lorenz, *Z. f. anorg. Chem.* 83 (1913), 234.
[3] Stepanow, *Z. f. anorg. Chem.* 78 (1912), 1.
[4] Kurnakow, *Z. f. anorg. Chem.* 83 (1913), 200.

In vorliegender Arbeit sollten nun an ein und derselben Legierung, die aus Metallen von höchster Reinheit bestand, mehrere Methoden ausprobiert werden, um die Abhängigkeit der einzelnen Methoden untereinander klarzulegen. Leider stellten sich aber bei der Ausarbeitung der Apparatur so erhebliche Schwierigkeiten ein, daß nicht alle in Arbeit genommenen Versuche ausgeführt werden konnten, und man sich mit der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, der thermoelektrischen Kraft und der optischen Untersuchung der Schliffe begnügen mußte.

Methoden und Apparate.

Das Gießen der Stäbe.

Da bis jetzt bei Leitfähigkeitsmessungen von Metallen und Legierungen keine genügende Rücksicht darauf genommen worden war, ob die absorbierten Gase einen störenden Einfluß auf die Leit-

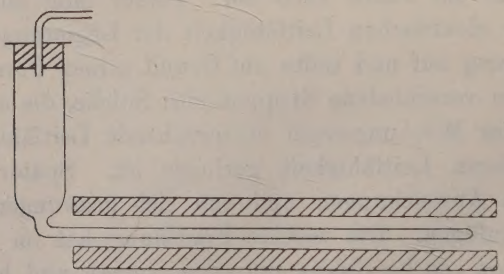


Fig. 1.

fähigkeit ausübten oder nicht, so wurde von Anfang an darauf hin gearbeitet, die Metalle möglichst gasfrei zu gießen. Zu diesem Zwecke mußte zuerst eine Methode ausgearbeitet werden, die erlaubte, die Metalle im Vakuum zu gießen.

Zunächst wurden die Versuche in Röhren von beistehender Form (Fig. 1) ausgeführt. Die weite Röhre wurde mit kleinen Stücken von festem Metall gefüllt und mit einem guten Gummipfropfen verschlossen und das Ganze mit einer Wasserstrahl- und später mit einer Quecksilberluftpumpe evakuiert. Nachdem die enge Röhre mit einem kleinen elektrischen Ofen angewärmt worden war, wurde das Metall in der weiten Röhre mit einer Gasflamme zum Schmelzen gebracht und längere Zeit unter stetem Schütteln im Vakuum erhitzt. Darauf wurde durch einfaches Kippen das Metall in die enge Röhre fließen und erkalten gelassen.

Wider Erwarten zeigten die so gegossenen Stäbe sich als unbrauchbar, da sie trotz aller angewandten Vorsichtsmaßregeln immer undichte Stellen aufwiesen. Es wurde daher versucht, die Stäbe nach den Angaben von STEPANOW[1] zu gießen. Um dieses Verfahren für hohes Vakuum zu verwenden, wurde nebenstehender Apparat konstruiert. Eine dickwandige Röhre *R* von Jenenser Glas, die 35 cm lang war, und eine lichte Weite von 3.5 cm hatte, wurde mit einem guten einfach durchbohrten Gummipfropfen *P* verschlossen. Durch das Bohrloch führte ein Dreiwegrohr *D*, dessen seitlicher Ansatz mit der Quecksilberluftpumpe verbunden war. In dem Rohr befand sich ein dicker Eisen- oder Kupferdraht *K*, der durch den Druckschlauch *S* mit dem Rohre abgedichtet war. An dem Draht wurde nun die Form *F* mit dünnem Draht befestigt. Um das Beschmutzen des Jenenser Rohres durch Metall zu verhindern, wurde letzteres zuerst in ein gewöhnliches Reagenzglas und dieses dann in das Mantelrohr *R* gebracht. Die Form *F* für den zu gießenden Stab bestand aus einem Glasrohr von ca. 3—3.5 mm lichter Weite und 20 cm Länge, das am oberen Ende zugeschmolzen war.

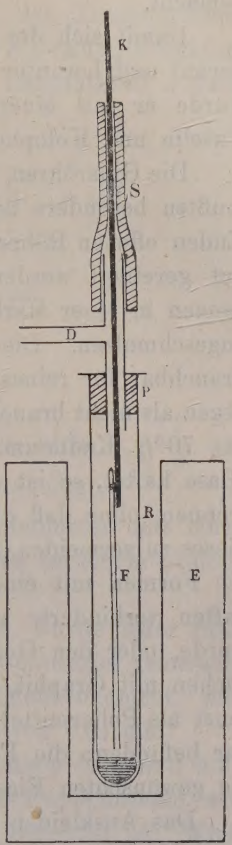


Fig. 2.

Sollte nun gegossen werden, so wurde das System in dem elektrischen Ofen *E* erhitzt und während des Anheizens zuerst mit einer Wasserstrahlpumpe und später mit einer automatischen Quecksilberpumpe vollständig evakuiert. War das Metall geschmolzen, so wurde es mehrere Male unter andauerndem Evakuieren kräftig durchgeschüttelt und erst dann gegossen, wenn keine Gase mehr abgegeben wurden, was leicht daraus ersehen werden konnte, daß der Druck des an der Luftpumpe befindlichen Manometers beim Schütteln des Metalls nicht über ca. 0.1 mm stieg. Das Gießen geschah in folgender Art. Die Form wurde mit Hilfe des Drahtes in das flüssige Metall eingetaucht, dann die Pumpe abgestellt und durch

[1] STEPANOW, l. c.

einen Hahn Luft in das System eintreten gelassen. Die eintretende Luft drückte das Metall in der evakuierten Form langsam in die Höhe, bis sie vollkommen dicht und blasenfrei gefüllt war. Hierauf wurde erkalten gelassen und der gegossene Stab durch vorsichtiges Zertrümmern der Glasform für den weiteren Gebrauch fertig gemacht.

Damit sich der Draht *K*, an dem die Form befestigt war, leicht herauf und herunter schieben ließ, und trotzdem vakuumdicht hielt, wurde er mit einem bei ca. 60° flüssigen Gemisch von Wachs, Vaselin und Kolophonium gut eingeschmiert.

Die Glasröhren, die als Formen für die Stäbe verwendet wurden, mußten besonders behandelt werden. Nachdem die noch an beiden Enden offenen Röhren zuerst mit siedender Bichromat-Schwefelsäure gut gereinigt worden waren, wurden sie unter stetem Luftdurchsaugen in einer starken Gasflamme getrocknet und an einem Ende zugeschmolzen. Die so vorbehandelten Formen erwiesen sich als brauchbar für reines Zinn und hochprozentige Zinnlegierungen, dagegen als nicht brauchbar für Kadmium und Kadmiumlegierungen bis ca. 70% Kadmium. Da nämlich Kadmium sehr stark an dem Glase haftet, so ist es meistens unmöglich, das Glas vom Stabe zu trennen, ohne daß dieser nicht ganz erheblich beschädigt wird. Um dieses zu vermeiden, mußten für dieses Metall und dessen Legierungen die Formen mit einer Substanz ausgekleidet werden, die das Anhaften verhinderte und selbst nicht von dem Metall angegriffen wurde, oder den Guß blasig und rauh machte. Nach vielen Versuchen mit Graphit, Ruß etc. wurde die geschlemmte Tonerde, die sonst als Poliermittel für Metallschliffe verwendet wurde, als brauchbar befunden; die Formen, die damit ausgekleidet wurden, hatten die gewünschten Eigenschaften.

Das Auskleiden der Formen mit Tonerde geschah auf folgende Art. Nachdem die Röhren, wie früher, gereinigt und getrocknet waren, wurde in denselben die Tonerdesuspension hochgesaugt und nach Abschleuderung des Überschusses der Überzug durch fortwährendes Drehen der Röhre um die Längsachse möglichst gleichmäßig verteilt. Darauf wurde die Form durch fortwährendes Drehen und Saugen an einem Ende in einer großen Gasflamme scharf getrocknet. Beim Trocknen hatte man darauf zu achten, daß man zuerst bei dem Ende anfing, an dem gesaugt wurde. Wurde am entgegengesetzten Ende angefangen, so zerriß das sich kondensierende Wasser den feinen Überzug und die Form war unbrauchbar. Waren

die Röhren so getrocknet, so wurden sie an einem Ende zugeschmolzen und darauf im Hochvakuum ca. $^1/_2$ Stunde auf ca. 500° erhitzt und im Vakuum erkalten gelassen.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit der Thomsonschen Doppelbrücke, wie sie von der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt geliefert war, gemessen. Berechnet wurde die Leitfähigkeit λ nach der Formel:

$$\varrho = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot w}{4 \cdot 10 \cdot l}$$

$$\lambda = \frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$$

Hier ist r = Durchmesser des Stabes in mm,
w = gemessener Widerstand,
l = Länge des Stabes in mm,
ϱ = spezifischer Widerstand.

Um bequeme Zahlen zu erhalten, hat man nicht $\lambda = \frac{1}{\varrho}$ gesetzt, sondern noch den Zahlenfaktor 10^{-4} hinzugefügt.

Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $2.3 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skalenteil bei einem Skalenabstand von 1.5 m.

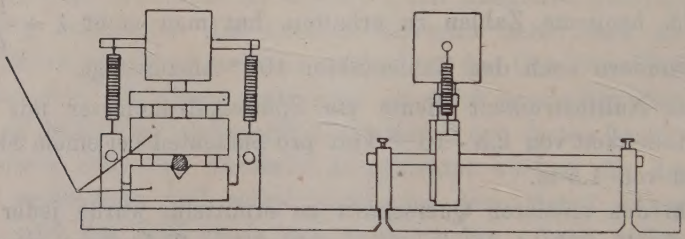
Um den mittleren Querschnitt zu ermitteln, wurde jeder Stab von 1 zu 1 cm in 4 um je 90° verschiedenen Richtungen gemessen, und darauf das Mittel ausgerechnet. Das Meßinstrument war eine Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von 0.01 mm.

Es ist vielleicht hier am Platze, noch auf einen Umstand hinzuweisen, der, bei Benutzung der Thomsonschen Doppelbrücke, wie sie von Hartmann & Braun geliefert wird, zu beachten ist. Wird nämlich die Brücke auch dazu verwendet, um Temperaturkoeffizienten zu messen, so kann der Thermostat natürlich nicht unmittelbar neben der Brücke aufgebaut werden. Die Widerstände der Verbindungsdrähte zwischen Thermostat und Brücke können nun insbesondere bei der Schaltung der Brücke von 10 : 100 schon einen so erheblichen Einfluß haben, daß die Messungen unbrauchbar werden. Der Beweis für diese Behauptung ist sehr einfach. Haben die Zuleitungsdrähte, wie es bei unserer Anordnung z. B. der Fall war, einen Widerstand von 0.5 Ohm, so ist das Verhältnis des Stabes zum Brückenwiderstand nicht mehr 10 : 100, sondern

10.5 : 100.5. Der abgelesene Widerstand darf also nicht mit 0.1 multipliziert werden, sondern mit $\frac{10.5}{100.5} = 0.105$. Im anderen Falle, wenn 100 : 1000 geschaltet wird, mit 0.1005. Die 5 in der vierten Stelle ist schon nahezu zu vernachlässigen.

Um die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur zu messen, wurde nachfolgende Anordnung benutzt.

Auf den beiden Schenkeln einer Schubleere wurden je zwei Paare vergoldeter Messingschneiden, die in einer Ebene lagen, befestigt. In der unteren Schneide befand sich eine Kerbe, die verhinderte, daß der Stab sich verschieben konnte. Die obere bewegliche Schneide war durch kleine Stäbchen geführt und mit einem Gewicht belastet. Die Länge des Stabes konnte mit einer Genauigkeit von 0.1 mm mit Hilfe eines an der Schubleere angebrachten Nonius bestimmt werden. Die ganze Anordnung war auf ein Holzbrett montiert und kam in einen Thermostaten.



Vorderansicht. Fig. 3. Seitenansicht.

Um die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zu messen, war oben beschriebener Apparat nicht geeignet. Deshalb wurde nach vielen Versuchen in der hiesigen Werkstatt folgender Apparat (Figur 3, zeigt $^1/_4$ des Apparates) gebaut. Nach oben beschriebenem Prinzip wurden 8 Schneidenpaare angefertigt, die also 4 Stäbe fassen konnten. 4 Schneidenpaare waren fest auf einer Schieferplatte aufgeschraubt, die vier gegenüberstehenden dagegen auf Führungen montiert, so daß sie sich leicht bewegen und der Ausdehnung des Stabes leicht folgen konnten. Der Druck der Gewichte wurde durch 2 Spiralfedern noch vermehrt, so daß man immer sichere Kontakte erhielt. Es wurde Wert darauf gelegt, daß 4 Stäbe zusammen gemessen werden konnten, um eine mehrfache Kontrolle zu erhalten.

Sollten die Stäbe in diese Apparatur eingelegt werden, so wurden sie zuerst auf der Schubleere mit Hilfe der Schneiden gekerbt und der Abstand der Kerben gemessen. Darauf wurden sie in den zweiten Apparat so eingelegt, daß die Schneiden genau in die Kerben zu liegen kamen. Durch dies Verfahren wurde eine genügende Genauigkeit der Längenmessung erreicht.

Bei Leitfähigkeitsmessungen wird, wie bekannt, von einem stromdurchflossenen Stab an zwei Stellen der Strom durch Schneiden abgenommen. Wir können also unterscheiden zwischen zwei Stromzuführungsstellen an den beiden Enden des Stabes und zwei Abnahmestellen (für die Messung) auf dem Stabe. Bei unserer Anordnung wurden zuerst die Kontakte für die Stromzuführung durch Klemmschrauben hergestellt. Diese erwiesen sich aber als nicht gut geeignet, deshalb wurden an deren Stelle Gewinde auf die Stabenden geschnitten und mit passenden Messingmuttern versehen. An die Muttern, die aus einem Stück Messingrohr hergestellt worden waren, wurden die Zuleitungsdrähte angelötet. Die so hergestellten Kontakte erwiesen sich als sehr brauchbar.

Nachdem die Stäbe in den Apparat eingelegt worden waren, wurde dieser in einen Topf gebracht, der in einen zweiten größeren Topf derart gestellt wurde, daß sich die beiden Böden nicht berührten. Der Zwischenraum zwischen den beiden Töpfen wurde mit ca. 10 kg Paraffinöl ausgefüllt, das während der Versuchsdauer ununterbrochen stark gerührt wurde. Der auf diese Weise hergestellte Thermostat wurde mit einem Zinkblechdeckel, der mit einer dicken Schicht Filz nach außen hin isoliert war, verschlossen. In den Deckel waren kleine Löcher gebohrt, durch die die Drähte herausgeführt wurden. Geheizt wurde mit zwei Teclubrennern, wovon einer mit einem Gasregulator versehen war. Die Temperatur in dem Thermostaten wurde an drei verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit gemessen. Die Maximalabweichungen zwischen diesen Temperaturen waren 1^0.

Zum Schlusse noch eine kurze Bemerkung über das Material der verwendeten Schneiden. Zuerst waren die Schneiden aus gut vergoldetem Stahl gefertigt. Trotz der Vergoldung erwiesen sich diese als ungeeignet, da ganz eigentümliche Störungen auftraten, die es unmöglich machten, eine genaue Messung auszuführen. Gute Resultate wurden erst erreicht, als an Stelle des Stahls Messingschneiden verwendet wurden. Leider mangelte es an Zeit, um diesen Störungen näher nachzugehen.

Bestimmung der thermoelektrischen Kräfte.

Das Messen der thermoelektrischen Kräfte geschah nach der Kompensationsmethode. Die Schaltung war wie untenstehend.

Der Akkumulator A wurde durch einen geeichten Stöpselrheostaten von 1000 Ohm geschlossen. Darauf die Spannung eines einzelnen Ohms (ca. 0.002 Volt) an die Brücke B gelegt und damit in bekannter Weise eine Anordnung zur Kompensation der zu messenden Thermokraft geschaffen. An Stelle einer gewöhnlichen Brücke wurde eine Kohlrauschsche Trommelbrücke verwendet, weil sich damit eine größere Genauigkeit in der Ablesung erreichen ließ. Die Genauigkeit der Ablesung betrug bei einer Länge der Brücke von 1000 mm 0.2 mm, so daß also Ströme von $5 \cdot 10^{-7}$ Volt noch sicher gemessen werden konnten.

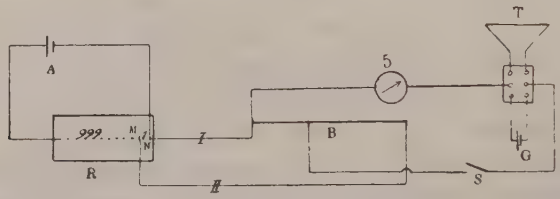


Fig. 4.

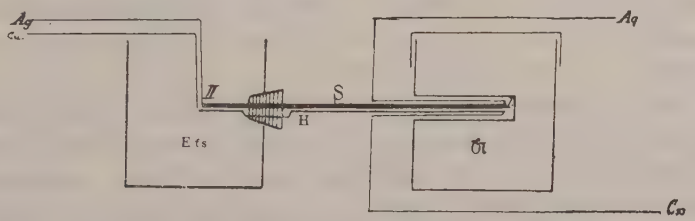
Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ Volt pro Skalenteil, bei einem Skalenabstand von 1.5 m.

Der Akkumulator wurde vor jeder Messungsreihe mit dem Cd-Normalelement G durch direktes Anlegen an die Brücke B geeicht. Bei dieser Eichung wurde der Akkumulator durch den Widerstand der Brücke (20.5 Ohm) geschlossen, während er bei der Messung der Thermokräfte durch 1000 Ohm geschlossen wurde. Die Spannungen an den beiden Enden der Brücke und an den 1000 Ohm sind wegen der verschiedenen Stromentnahme nicht völlig gleich. Der Unterschied wurde zu $1.1\,\%$ gefunden und in Rechnung gebracht.

Zu berücksichtigen war ferner, daß der Widerstand zwischen M und N wegen der Parallelschaltung der durch die beiden Zuleitungen II und I mit M und N verbundenen Brücke B etwas kleiner als 1 Ohm, nämlich 0.954 Ohm war, und infolgedessen auch die Spannung an den beiden Enden von B kleiner als $^1/_{1000}$ der an 1000 Ohm liegenden Spannung = 0.954/1000 war.

Um die Thermokräfte der Legierungen messen zu können, mußten die Stäbe mit einem anderen Metall verbunden werden. Die Wahl fiel auf reines Silber, das in Drahtform von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. bezogen wurde. Es erschien nun nicht ratsam, die Verbindung der beiden Metalle durch Anlöten herzustellen, da durch das Anlöten die erhitzten Stellen eine Strukturänderung annehmen mußten. Es wurde deshalb versucht, auf eine andere Art gute Kontakte zu erhalten.

Da ja schon für die Leitfähigkeitsmessungen Gewinde auf die Stabenden geschnitten worden waren, so wurde der Kontakt einfach dadurch erzielt, daß ein breitgeschlagener Silberdraht zwischen das Gewinde des Stabes und einer kleinen Messingmutter durch Aufschrauben geklemmt wurde. Die so hergestellten Kontakte erwiesen sich als genügend.



s = Stab, H = Hilfsthermoelement, Ag = Silberdrähte,
I = heiße Kontaktstelle, II = kalte Kontaktstelle.

Fig. 5.

Zur Prüfung wurden zunächst Messungen an reinem Sn ausgeführt: einmal, indem man die Silberdrähte anlötete, ein zweitesmal, indem man die oben beschriebenen Kontakte verwendete, und ein drittesmal, indem man auf der einen Seite den Draht anlötete und auf der anderen Seite anschraubte. Alle drei Kontakte gaben die gleichen Werte, falls die eine Kontaktstelle auf 100°, die andere auf 0° gehalten wurde.

Es schien wünschenswert, auch die Thermokräfte bei verschiedenen Temperaturdifferenzen zu messen. Zu diesem Zweck wurden zwei Thermostaten gebaut. Der eine Thermostat, der mit schmelzendem Eis gefüllt wurde, war ein einfacher Eisenblechkasten, in dessen Seitenwand 4 Löcher gebohrt wurden, um zu gleicher Zeit 4 Thermoelemente messen zu können. Die Stäbe wurden durch diese Löcher gesteckt und, wie Figur 5 veranschaulicht, mit Gummistopfen abgedichtet. Der Thermostat für höhere Temperatur, der

mit Paraffinöl gefüllt war, wurde ein wenig abgeändert. Da das Abdichten der Stäbe gegen das heiße Paraffinöl schwierig war, wurden in die Löcher an einem Ende geschlossene Messinghülsen eingelötet. Die Stabenden wurden nun ca. 8 cm tief in diese Hülsen geschoben und mit Asbest isoliert. Ebenso wurden die Silberdrähte isoliert.

Da nicht anzunehmen war, daß die Stabenden die gleiche Temperatur wie das Öl besitzen würden, so wurde der Temperaturabfall zwischen dem heißen und dem kalten Ende mit Hilfsthermoelementen aus Kupfer-Konstantan gemessen. Die Hilfselemente, die mit von der Reichsanstalt geprüften Thermometern geeicht waren, wurden folgendermaßen montiert.

Neben jeden Stab kam ein Hilfselement zu liegen und zwar so, daß die Lötstellen der Elemente unmittelbar neben den Lötstellen der Stäbe waren. Um Kontakte zwischen beiden Thermoelementen zu verhindern, wurden die kalten Stellen der Stäbe mit Paraffin, die heißen mit Asbestpapier isoliert.

Die Messungen vollzogen sich nun folgendermaßen. Zuerst wurde die Temperatur mit dem Kupfer-Konstantanelement gemessen, dann die E. K. des Stabes mit Silber, und am Schluß nochmals die Temperatur. Das Mittel zwischen den beiden Temperaturmessungen wurde als Meßtemperatur angenommen. Die beiden Temperaturmessungen waren höchstens um 0.1^0 verschieden.

Über die Herstellung und mikroskopische Aufnahme der Schliffe wird bei den Einzellegierungen gesprochen werden.

Da besonders darauf geachtet wurde, die Apparatur so zu bauen, daß eine möglichst große Genauigkeit in den Messungen erreicht werden konnte, erforderten die Vorarbeiten und der Ausbau der Apparate so viel Zeit, daß es nicht mehr möglich war, mehr als zwei Legierungen zu bearbeiten.

Zinn-Kadmium-Legierungen.

Material.

Als erste Legierung wurde Sn-Cd gewählt, welche insofern Interesse bot, als nach dem Schmelzdiagramm ein Umwandlungspunkt und auf der Zinnseite Mischfähigkeit angegeben ist. Sodann sollte bei dieser Legierung die thermische Vorbehandlung keine Rolle spielen, d. h. keine Alterungserscheinungen auftreten. In der Tat sind derartige Erscheinungen auch nicht bemerkt worden.

Die thermische Analyse wurde von Kapp[1], Heycock und Neville[2], Stoffel[3], R. Lorenz und D. Plumbridge[4] und von Mazzotto[5] ausgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde schon von Mathiessen[6] im Jahre 1860, aber nur bei 25 und 100° gemessen. Es dürfte die Reinheit der damals zur Verfügung stehenden Metalle nicht groß gewesen sein.

Zur Herstellung der Legierungen wurden die reinsten Metalle der Firma Kahlbaum verwendet, die laut Analysenschein eine Gesamtverunreinigung von weniger als 1 : 10000% hatten.

Nachdem der Prozentgehalt der Legierungen durch genaues Abwägen der einzelnen Bestandteile festgestellt worden war, wurden die Stäbe, wie oben beschrieben, gegossen und ihre Querschnitte gemessen.

Folgendes Beispiel zeigt eine Messungsreihe der Durchmesser eines Stabes.

2.99 mm	2.99 mm	2.99 mm	2.99 mm
9 „	9 „	8 „	8 „
9 „	9 „	8 „	8 „
9 „	9 „	8 „	8 „
9 „	3.00 „	8 „	9 „
9 „	0 „	9 „	9 „
9 „	1 „	9 „	3.00 „
9 „	1 „	9 „	1 „
3.01 „	2 „	3.00 „	2 „
2 „	4 „	2 „	2 „
2 „	5 „	2 „	4 „
2 „	5 „	2 „	4 „

Mittel: $r = 3.001$

Darauf wurden die Stäbe in den Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit gelegt und die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Die Stäbe blieben etwa 8 Tage in dem Thermostaten und wurden während dieser Zeit pro Tag 3mal gemessen. Es konnten pro Tag nicht mehr Messungen gemacht werden, da es immer ca 4 Stunden dauerte, bis die Temperatur im Thermostaten konstant war. Es wurde darauf geachtet, daß die Punkte nicht in einer Richtung, d. h. zuerst nur bei ansteigender und dann nur bei sinkender Temperatur, sondern abwechslungsweise bei höheren und niederen Temperaturen aufgenommen wurden. Durch ein solches Verfahren konnte man leichter das Auftreten etwaiger Kontaktfehler feststellen.

[1] Kapp, *Drudes Ann.* **6** (1901), 754.
[2] Heycock und Neville, *Proc. Chem. Soc. London* **5** (1889), 41.
[3] Stoffel, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 140.
[4] Lorenz und Plumbridge, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 234.
[5] Mazzotto, *Intern. Zeitschr. f. Metallographie* **4** (1913), 13.
[6] Mathiessen, *Pogg. Ann.* (1860), 110, 190.

Nach dem Erkalten der Thermostaten wurden die Stäbe aus dem Apparat herausgenommen und zur Kontrolle die Querschnitte nochmals durchgemessen. Die Mittelwerte dieser neuen Messungsreihen stimmten mit den alten überein. Auch wurde darauf geachtet, ob sich die Stäbe verbogen hatten. In den wenigsten Fällen konnte eine Durchbiegung festgestellt werden und die nachgeprüften Leitfähigkeitsmessungen bei 20° ergaben die gleichen Werte wie früher.

Um die Meßgenauigkeit unserer Apparate zu prüfen, wurden von den reinen Metallen mehrere Stäbe gegossen und deren Werte dann verglichen. Folgende Zahlen stellen die Resultate der elektrischen Leitfähigkeiten von 6 Sn-Stäben dar: 9.78, 9.82, 9.84, 9.84, 9.75 und 9.85 bei 18°. Vier verschiedene Cd-Stäbe ergaben:

14.24, 14.31, 14.24, 14.26.

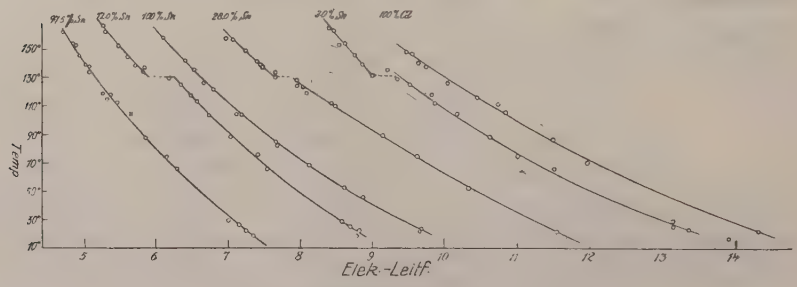


Fig. 6.

Auf Grund dieser Resultate wurde davon Abstand genommen, eine Legierung von gleichem Prozentgehalt in mehreren Stäben zu gießen. Um aber doch eine Kontrolle zu haben, ob etwa Risse oder Blasen in den Stäben vorhanden seien, wurden die Leitfähigkeiten von 3 zu 3 cm gemessen. Diese gemessenen Werte stimmten untereinander überein.

Von der Sn-Cd-Legierung wurden 13 Stäbe gegossen und zwar mit folgender Zusammensetzung:

Sn 100 %	Sn 29.8 %
98.4 %	20.0 %
97.5 %	10.0 %
93.4 %	3.0 %
90.0 %	1.8 %
72.0 %	0.0 %
60.0 %	

In Tabelle 1 sind die Leitfähigkeitsmessungen aufgetragen, und, um die Bilder übersichtlicher zu gestalten, sind in Figur 6 einige Kurven aufgezeichnet. Da alle Kurven völlig analoge Bilder zeigten, genügt es hier, nur einige Beispiele herauszugreifen.

Tabelle 1.

Elektrische Leitfähigkeit der Sn-Cd-Legierungen.

Stab	% Sn	λ																			
2	98.4	8.15	6.89	6.16	5.47	5.15	5.57	5.37	5.25	6.31	5.94	7.72	6.62	5.06	5.15	5.67	5.52	5.72	5.80	7.66	7.75
3	97.5	7.37	6.31	5.66	5.02	4.77	5.08	4.95	4.85	5.87	5.47	7.27	6.18	4.73	4.89	5.26	5.18	5.31	5.38	7.03	7.17
6	72.0	8.82	7.55	6.73	5.73	5.38	5.83	5.62	5.48	7.04	6.55	8.86	7.44	5.28	5.45	6.20	5.85	6.35	6.49	8.60	8.72
11	3.0	13.96	11.56	10.20	8.90	8.47	9.23	8.78	8.53	10.63	9.90	13.40	11.05	8.41	8.64	9.39	9.14	9.56	9.86	13.08	13.20
12	1.5	13.82	11.79	10.35	9.06	8.65	9.37	8.97	8.71	10.76	10.01	13.53	11.35	8.52	8.58	9.52	9.29	9.67	9.85	13.15	13.45
Temperatur		18°	65°	103°	138°	162°	133°	144°	152°	88°	112°	22°	74°	164°	153°	128°	136°	124°	117°	29°	25°
10	10.0	12.64	10.51	9.28	8.86	8.63	8.39	8.14	8.98	8.38	7.96	8.90	8.61	8.40	8.67	7.95	9.28	10.06	11.51	12.72	
9	20.0	11.75	9.82	8.66	8.25	7.96	7.71	7.52	8.37	7.72	7.36	8.34	7.96	7.77	8.05	7.20	8.69	9.36	10.48	11.83	
8	28.0	11.60	9.65	8.43	7.99	7.68	7.43	7.25	8.12	7.44	7.08	8.05	7.68	7.48	7.99	6.99	8.51	9.06	10.38	11.68	
7	60.0	9.60	8.17	7.14	6.74	6.33	6.15	6.05	6.93	6.20	6.90	6.87	6.48	6.25	6.56	5.85	7.25	7.74	8.76	9.83	
5	90.0	7.73	6.71	5.89	5.56	5.26	5.14	5.05	5.72	5.19	4.94	5.69	5.40	5.21	5.48	4.90	6.02	6.38	7.14	8.08	
4	93.6	7.68	6.53	5.81	5.53	5.17	5.05	4.96	5.62	5.04	4.84	5.58	5.35	5.10	5.43	4.81	5.91	6.27	7.07	7.86	
Temperatur		22°	74°	111°	126°	130°	140°	148°	118°	139°	155°	122°	131°	137°	126°	156°	109°	88°	51°	19°	
1	100.0	9.69	8.65	8.14	7.70	7.20	6.80	6.53	6.10	6.41	6.67	7.15	7.69	8.13	8.62	8.91	9.71				
Temperatur		23°	52°	68°	82°	103°	121°	135°	157°	141°	125°	104°	84°	69°	53°	45°	23°				
13	00.0	14.37	12.02	11.53	10.77	10.45	9.76	9.56	9.49	10.08	9.56	9.66	9.58	10.87							
Temperatur		21°	70°	85°	110°	115°	136°	146°	148°	124°	146°	139°	144°	106°							

Auf den ersten Blick fällt bei diesen Kurven der Knick bei ca. 130° auf. Die einzige Erklärung hierfür liegt in der Annahme, daß bei dieser Temperatur eine Umwandlung stattfindet. Diese Ansicht wird auch durch die thermische Analyse von Mazzotte gestützt. Unsere Kurven zeigen diesen Umwandlungspunkt nicht immer genau bei 130° an, sondern die Punkte der zwei Kurvenäste liegen mitunter höher oder niedriger. Diese Erscheinung rührt daher, daß sich die Umwandlung nicht momentan, sondern langsam vollzieht, so daß leicht Überhitzungs-, resp. Unterkühlungserscheinungen auftreten. Bei den Stäben Nr. 1, 11, 12 und 13 sind überhaupt keine solchen Knicke vorhanden, d. h. reines Sn und reines Cd haben bis zu 150° keine Umwandlungspunkte, ebensowenig die beiden hochprozentigen Zinnstäbe. Daß diese beiden Legierungen keine Umwandlung zeigen, hängt damit zusammen, daß sie aus homo-

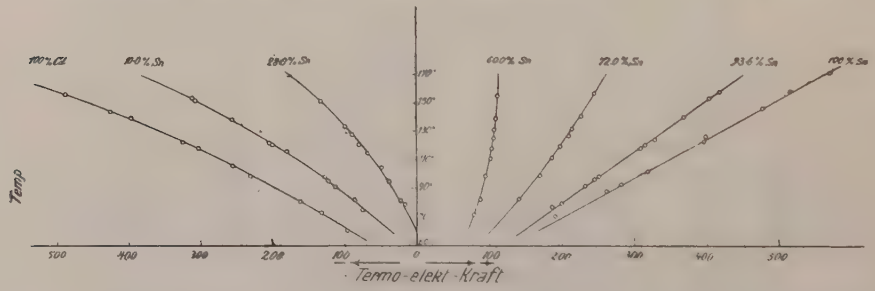


Fig. 7.

genen Mischkristallen bestehen, während die weniger zinnreichen Legierungen ein heterogenes Gemenge aus zwei Arten von Mischkristallen bilden. Weiter unten wird diese Behauptung noch näher bewiesen werden.

Nachdem die Leitfähigkeiten gemessen worden waren, wurden die Thermokräfte der Stäbe gegen Silber gemessen.

Die Bezeichnung positiv wurde folgendermaßen definiert: Ein Metall ist positiv, wenn der Strom von der heißen Kontaktstelle des Thermoelementes durch den Silberdraht zur kalten Lötstelle die gleiche Richtung hat, wie der Strom vom positiven (Hg) Pol eines Cd-Normalelementen durch einen Draht zum negativen (Cd) Pol.

Die eine Kontaktstelle wurde dauernd auf 0° gehalten, die andere auf verschiedene Temperaturen gebracht.

In Tabelle 2 sind die Resultate eingetragen und Figur 7 zeigt die zugehörigen Kurven, wobei als Ordinate die Temperatur der heißen Kontaktstelle und als Abszisse die E. K. genommen wurde.

Es galt nun mit Hilfe der gemessenen Leitfähigkeit und E. K. das Zustandsdiagramm der Sn-Cd-Legierung zu vervollständigen. Zu diesem Zwecke wurden die isothermen Leitfähigkeiten bei 20° und die Thermokräfte $o/100°$ in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Abszisse bedeutet Gewichtsprozent der Legierung und zwar links Cd und rechts Sn, die Ordinate Elektr. Leitfähigkeit, Thermo-E. K., Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Figur 8 zeigt dieses Diagramm.

Fig. 8.

Tabelle 2. Thermokräfte der Sn-Cd-Legierungen.

| Tab. | % Sn | + oder − | Temp. | m/m Volt | | |

Bei der Leitfähigkeitskurve fällt sogleich auf, daß auf der rechten Seite eine sehr starke Erniedrigung bis zu ca. 3% Cd eintritt, dann verläuft die Kurve in geradlinigem Anstieg, um auf der Cd-Seite bei ca. 97% Cd beschleunigt anzusteigen. Die Deutung dieser Kurve ist folgende: Bei 20° ist auf der Sn-Seite Mischfähigkeit bis ca. 3% Cd vorhanden, dann wandelt sich das homogene System in ein heterogenes System um, das aus zinnreichen und cadmiumreichen Mischkristallen besteht, und bei 97% Cd entsteht wiederum ein homogenes System, nun aber cadmiumreicher Mischkristalle.

Das gleiche drückt auch die Kurve der Thermokräfte aus.

Wichtig ist, daß auch diese Kurve im Gebiet der festen Lösung geradlinig verläuft.

Mathiessen, der die Leitfähigkeit dieser Legierung auch schon gemessen hatte, fand, daß die Kurve geradlinig zwischen Sn und Cd verläuft, also überhaupt keine Mischkristalle vorhanden sind.

Diese Ansicht dürfte durch unsere Kurven, sowie auch durch die neuesten thermischen Analysen als unrichtig erwiesen worden sein.

Es wurde noch eine weitere Kurve eingezeichnet, nämlich die der Temperaturkoeffizienten. Die Definition dieser, sowie deren rechnerische Ableitung befindet sich weiter unten. Diese Kurve zeigt die Mischbarkeit auf der Sn-Seite deutlich, auf der Cd-Seite nicht an.

Zum Vergleich wurde noch das thermische Diagramm, wie es von Mazzotto[1] festgelegt wurde, aufgezeichnet. Dieses wird insofern gestützt, als auf der Sn-Seite auch die anderen Methoden Mischbarkeit ergaben; die punktierte Linie muß so geführt werden, daß bei 20° noch Mischfähigkeit bis 3% Cd vorhanden ist.

Nicht übereinstimmend sind die Daten auf der Cd-Seite. Mazzotto gibt auf dieser Seite keine Mischfähigkeit an, wogegen nach obigen Kurven der Leitfähigkeit und thermischen Kräfte eine Annahme von Mischbarkeit berechtigt scheint.

Temperaturkoeffizienten.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur, der Temperaturkoeffizient, wurde von Stepanow[2] durch die Formel

1. $$\varrho_t = \varrho_0 (1 + \alpha t),$$

wobei ϱ_0 und ϱ_t die spez. Widerstände bei 0° und $t°$, α den Temperaturkoeffizienten bedeuten, ausgedrückt. Er machte die Annahme, daß

[1] Mazzotto, l. c.

[2] Stepanow, l. c.

der Widerstand linear von der Temperatur abhängig sei. Da nun aber ϱ_0 selbst nicht bekannt ist, so berechnet er aus ϱ_{25} und ϱ_{100} den Koeffizienten α, so daß die Formel lautet:

$$\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100 \cdot \varrho_{25} - 25 \cdot \varrho_{100}}$$

oder durch die Leitfähigkeit ausgedrückt

$$\alpha = \frac{\lambda_{25} - \lambda_{100}}{100 \cdot \lambda_{100} - 25 \cdot \lambda_{25}}$$

Wir versuchten nach dieser Formel die Temperaturkoeffizienten zu berechnen, doch stellte sich heraus, daß die ausgerechneten Werte so starke Abweichungen zeigten, daß sie sich nicht in eine Kurve vereinigen ließen. Der Grund dieser Abweichungen liegt in erster Linie in der Formel selbst.

Da die Meßgenauigkeit nicht so hoch ist, daß die zweite Stelle nach dem Komma noch mit Sicherheit bestimmt werden kann, so wirken diese Fehler, da sie ja nach der Formel mit 25 resp. mit 100 multipliziert werden müssen, schon so erheblich auf die Resultate ein, daß diese kaum zu gebrauchen sind. Der zweite Fehler ist die Annahme, daß der Widerstand linear von der Temperatur abhänge. Frühere Forscher wiesen schon darauf hin, daß diese Abhängigkeit nicht linear sei, und dieser Befund wird durch unsere Temperatur-Leitfähigkeitskurven bestätigt. Das bedeutet also, daß die Grundformel 1 dahin abgeändert werden muß, daß wenigstens noch ein quadratisches Glied hinzukommt.

Guertler[1] ging von der erweiterten Formel aus

$$\omega = \omega_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots)$$

Die kubischen und höheren Glieder können vernachlässigt werden. Er suchte nun eine Formel, in der α und β zugleich vorhanden sind. Durch Einsetzen bestimmter Temperaturen und Umrechnen erhielt er folgenden Ausdruck

$$\frac{\omega_{100} - \omega_0}{\omega_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda_{100}}{\lambda_{100}} = \frac{P_z}{100}$$

in dem P_z die prozentische Zunahme des Widerstandes durch Erhöhung der Temperatur von 0° auf 100° oder der Leitfähigkeit durch Erniedrigung der Temperatur von 100° auf 0° bedeutet.

[1] Guertler, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 61.

In dem Ausdruck

$$\frac{P_a}{100} = \frac{\lambda_0 - \lambda_{100}}{\lambda_0} = \frac{\omega_{100} - \omega_0}{\omega_{100}}$$

bedeutet P_a die prozentische Abnahme der Leitfähigkeit durch Erhöhung der Temperatur von 0° auf 100°. Wir rechneten unsere Temperaturkoeffizienten nach diesen Formeln aus.

Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Werte früherer Forscher und der unsrigen für reines Zinn.

Tabelle 3.

P_z	P_a	
30.3	43.3	Lorenz
31.1	45.2	Dewar und Fleming
30.0	42.9	Jaeger und Diesselhorst
29.1	41.1	Ihle
31.0	44.8	Bucher

Die folgende Tabelle gibt die prozentische Abnahme, resp. Zunahme der Leitfähigkeiten der Legierungen zwischen 25° und 100° an.

$$\frac{P_a}{100} = \frac{\lambda_{25} - \lambda_{100}}{\lambda_{25}}$$

$$\frac{P_z}{100} = \frac{\lambda_{25} - \lambda_{100}}{\lambda_{100}}$$

Tabelle 4.

Gew.-% Sn	λ_{25}	λ_{100}	P_a	P_z
100	9.62	7.25	24.6	32.7
98.4	7.89	6.12	22.4	28.9
97.5	7.13	5.66	20.6	26.0
93.6	7.65	6.02	21.3	27.1
90.0	7.69	6.10	20.8	26.2
72.0	8.72	6.80	22.0	28.2
60.0	9.60	7.43	22.6	29.2
28.0	11.47	8.78	23.2	30.6
20.0	11.59	8.98	22.6	29.0
10.0	12.52	9.62	23.2	30.2
3.0	13.20	10.26	22.3	28.7
1.5	13.46	10.41	22.7	29.3
0.0	14.05	10.88	22.6	29.2

Analyse.

Um die Gewißheit zu erlangen, ob die Zusammensetzung der Legierung, wie sie durch das Zusammenschmelzen der einzelnen Bestandteile erhalten worden war, richtig wäre, wurden 4 beliebige Stäbe analysiert.

Die Trennungen wurden nach Treadwell[1] vorgenommen.

[1] Treadwell, Bd. II, S. 171.

Die Resultate stimmten befriedigend mit den angenommenen Werten überein.

Nebenbei wurden noch folgende Untersuchungen gemacht.

Da beim Gießen der Stäbe der Querschnitt trotz Auswahl möglichst gleichmäßiger Formen doch ziemliche Abweichungen zeigte, wurden reine Cd-Stäbe nach dem Messen der Leitfähigkeit durch ein Zieheisen gezogen und dann die Leitfähigkeiten wieder gemessen.

Die Werte waren	I	II	III
vor dem Ziehen	14.24	14.32	14.21
nach dem Ziehen	13.00	12.61	12.46

Darauf wurden die Stäbe 48 Stunden in absolutem Vakuum auf 200° erhitzt und wieder gemessen. Die Leitfähigkeiten hatten sich nicht geändert. Hierauf wurden sie nochmal 48 Stunden auf 220° erhitzt, wieder ohne jede Änderung der Leitfähigkeit. Aus diesen Versuchen konnte man ersehen, daß die Umwandlung der gezogenen Metalle in ihre ursprüngliche Form gar nicht oder wenigstens nur außerordentlich langsam erfolgt. Wir kommen also, im Gegensatz zu Saldau[1], zu dem Schlusse, daß es nicht gestattet ist, für die Untersuchungen gezogene Drähte zu verwenden.

In folgenden Tabellen sind die von früheren Forschern gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten von Cd und Sn mit den unsrigen zusammengestellt.

Tabelle 5. Cd bei 0°.

14.6	Benoit
14.61	H. F. Weber
14.6	Oberbeck und Bergmann
14.67	Meyerhofer
14.41	Lorenz
14.42	Jrasow
14.5	Glasunow und Motwee
14.41	Bucher berechnete aus λ_{25} und λ_{100}

Tabelle 6. Zinn.

Temp.	Forscher	λ	
0°	Dewar und Fleming	7.66	
91.45°		5.48	
0°	Benoit	8.78	
0°	Lorenz	9.35	
18°	Jäger u. Diesselhorst	8.82	
100°		6.53	
25°	Stepanow 1912	8.65	die aber stark von
100°	aus 8 Messungen	6.53	einander abweichen
20°	Bucher	9.62	
100°		7.25	

[1] Saldau, *Int. Zeitschr. f. Metallographie* **4**, 1.

Mikroskopische Aufnahmen der Schliffe.

Ein weiteres Verfahren, um die Diagramme zu untersuchen, ist die Beobachtung der Kristallstruktur. Zu diesem Zwecke werden Stücke der Legierungen geschliffen, poliert und dann mit geeigneten Ätzmitteln angeätzt. Die hervortretende Struktur ergibt sehr gute Anhaltspunkte zur Definition der Legierung.

Für die photographische Aufnahme der Schliffe wurde ein Le Chatelierssches Mikroskop der Firma Reichert, Wien, verwendet. Nebenbei gebrauchte man zur Beobachtung auch das binokuläre Mikroskop nach Greenough.

Die Schliffe wurden wie gewöhnlich hergestellt. Zuerst wurde durch Feilen eine horizontale Fläche geschaffen, diese dann auf einer Glasplatte mit immer feiner werdendem Schmiergelpapier nachgearbeitet und zum Schluß auf eine schnell rotierende Polierscheibe mit Al_2O_3, wie sie die Metallographische Anstalt P. F. Dujardin & Co., Düsseldorf liefert, poliert.

Geätzt wurde mit einer Lösung von 1 ccm HCl spez. Gew. 1.19 auf 100 ccm Alkohol, oder 1 ccm HNO_3 1.14 auf 100 ccm Alkohol. Nachfolgend einige Bilder.

Aufgenommen wurden die Schliffe mit 98.4; 72.0; 28.0; 10.0 und 1.5% Sn.

Beachten wir zuerst Fig. 1 (Tafel I). Diese stellt den Schliff einer 98.4% Sn-Legierung dar. Auf den ersten Blick sieht man, daß ein vollkommen einheitliches Kristallgebilde vorhanden ist, in dem nur die Umgrenzungsflächen der einzelnen Kristalle hervortreten. Die vereinzelten schwarzen Flecken sind Fehler im Schliff.

Diese Legierung zeigt die gleiche Struktur wie die reinen Metalle, nur daß bei letzteren die Kristalle größer sind. Es muß sich also bei dieser Legierung um homogene Mischkristalle handeln. Das gleiche Bild zeigt auch die Legierung mit 97.5% Sn, nicht aber solche mit mehr % Cd.

Fig. 2 (Tafel I) ist der Schliff der 72% Sn-Legierung. Hier kann man deutlich 2 Kristallarten unterscheiden, und zwar die schwarze, welche primär ausgeschiedene zinnreiche Mischkristalle erkennen läßt, und das weiße einheitlich erscheinende Eutektikum. Beide Aufnahmen wurden mit einer ca. 320fachen Vergrößerung gemacht.

Die folgende Fig. 3 (Tafel I) stellt das Bild einer 28% Sn-Legierung dar. Hier sind wieder 2 Kristallarten zu erwarten und zwar primär ausgeschiedene Cd-reiche Mischkristalle mit dazwischen gelagertem Eutektikum. Wirklich zeigt auch dieses Bild, sowie

das nachfolgende von 10.0% Sn diese Eigenschaften. Die zuerst ausgeschiedenen kadmiumreichen Kristalle sind schwarz und mit Ätzfiguren überzogen, während das Eutektikum weiß und zwischen den großen kadmiumreichen Kristallen eingezwängt ist. Natürlich muß das Eutektikum, je mehr Kadmium vorhanden ist, immer mehr verschwinden, die kadmiumreichen Cd-Kristalle müssen dagegen immer mehr zunehmen.

Fig. 5 (Tafel I) mit 1.5% Sn weist, wenn auch nur vereinzelt, so doch deutlich das eingelagerte Eutektikum, also zwei Arten von Mischkristallen auf.

Nach den vorhin besprochenen Kurven konnten wir bei dieser Legierung im Gegensatz zu dem Befunde homogene kadmiumreiche Mischkristalle erwarten.

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich vielleicht durch folgende Überlegung. Beim Erstarren entstehen zunächst homogene kadmiumreiche Mischkristalle mit einem Gehalt bis ca. 3% Zinn; diese werden bei weiterer Abkühlung übersättigt und scheiden z. T. Eutektikum aus, z. T. bleiben sie noch bestehen. Die Abnahme der Lösungsfähigkeit für Zinn mit fallender Temperatur ist ziemlich erheblich, weil sich noch bei der Legierung mit nur 1.5% Zinn Eutektikum zeigt. Die kadmiumreichen Mischkristalle zeigen also infolge der z. T. bestehen gebliebenen Übersättigung bei gewöhnlicher Temperatur einen Zinngehalt bis zu 3%, und infolgedessen findet man bei diesem Prozentgehalt einen Wendepunkt in den kurz zuvor besprochenen Kurven.

Die Diskussion dieses Falles erweist, wie wünschenswert es ist, neben der Aufstellung der Kurven der elektrischen Leitfähigkeit etc. auch die direkten Aufnahmen der Schliffe zu beobachten.

Die Vergrößerung dieser drei letzten Bilder ist ca. 260.

Im Übrigen ersieht man aus den mikroskopischen Aufnahmen, daß die gegebene Deutung unserer Kurven, abgesehen von dem soeben erörterten Punkt, zutreffend ist.

Zinn-Wismut-Legierungen.

Als zweite zu untersuchende Legierung wurde die Sn-Bi-Legierung gewählt. Die thermischen Analysen sind von Kapp, Vogel, Rudberg, Petreko, Hüttner, Tammann und Stoffel und später von Lepkowski ausgeführt worden.

Jantsch[1] hat die Thermokräfte verschiedener dieser Legierungen

[1] Jantsch, Dissertation Leipzig 1914.

mit reinem Silber, aber nur bei $0^0/100^0$ gemessen, indem er die beiden Kontaktstellen durch Schmelzenlassen zusammengelötet hat.

Die elektrischen Leitfähigkeiten sind schon von MATHIESSEN[1] und von SCHULZE[2] gemessen worden. Ebenso von ETTINGHAUSEN und NERNST[3] und von RIGHI.[4] Alle diese Werte und Kurven sind von GUERTLER[5] zusammengestellt.

Als Ausgangsmaterialien wurden die reinsten Metalle von Kahlbaum verwendet. Das Bi enthielt laut Analysenschein in 100 gr:

Silber	kaum Spur
Blei	Spur
Kupfer	1.0 Milligramm
Eisen	0.1 „

Gegossen wurde wieder im Vakuum. Es stellte sich aber heraus, daß die Formen nicht mit Al_2O_3 ausgekleidet werden durften, da das Bi die Tonerde stark angriff. Es wurde daher immer in reinen Glasformen gegossen.

Beim Abkühlen der reinen Bi- und hochprozentigen Bi-Legierungen wurden die Formen sehr kräftig zersprengt. Es wurde darauf geachtet, daß alle Stäbe möglichst schnell und gleichmäßig abgekühlt wurden, da JANTSCH eine beträchtliche Beeinflussung der Thermokräfte durch die thermische Vorbehandlung gefunden hatte. Die ganze Abkühlungszeit betrug etwa 10 Minuten. Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Stäbe wurde durch genaues Einwägen bestimmt und war folgende diesmal in Atomprozenten ausgedrückt:

Atomprozente Wismut.

0.00; 3.4; 6.8; 10.0; 13.2; 16.3; 30.4; 53.8; 72.3; 87.5; 94.0; 97.1; 100.0.

Nachdem die Querschnitte bestimmt worden waren, wurden die elektrischen Leitfähigkeiten, wie oben angegeben, gemessen. In folgender Tabelle Nr. 7 sind die Werte zusammengestellt und Fig. 9 zeigt wiederum die Temperatur-Leitfähigkeits-Kurven.

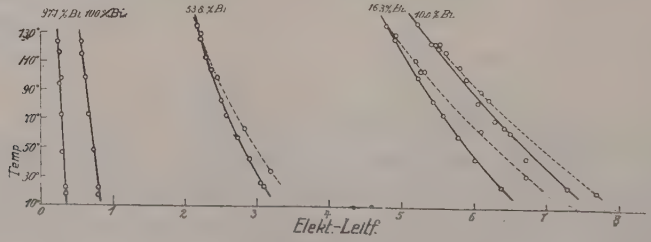


Fig. 9.

[1] MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.* **110** (1860), 190. [2] SCHULZE, *Drudes Ann.* **9** (1902), 555.
[3] ETTINGSHAUSEN und NERNST, *Wied. Ann.* **33** (1888), 474.
[4] RIGHI, *Journ. Phys.* **2/3** (1884), 355. [5] GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 397.

Tabelle 7.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Sn-Bi-Legierungen.

Atom % Bi	λ															
3.4	9.14	7.13	6.92	7.31	6.77	6.45	6.60	6.47	6.54	6.26	7.35	7.75	7.88	8.37	7.68	9.02
6.8	8.14	7.32	7.18	6.48	5.98	5.72	5.81	5.73	5.76	5.51	6.77	6.89	7.02	7.51	6.82	8.00
10.8	7.67	6.10	5.89	6.19	5.80	5.53	5.61	5.47	5.52	5.20	6.05	6.42	6.50	6.71	6.28	7.31
13.2	7.33	5.86	5.66	5.96	5.58	5.36	5.43	5.32	5.34	5.15	5.87	6.15	6.24	6.54	6.07	6.93
Temp.	20°	91°	99°	85°	107°	123°	117°	123°	121°	136°	73°	67°	62°	43°	70°	24°
16.3	6.73	6.09	5.29	5.20	5.28	4.93	4.92	4.79	6.38	5.78	5.23	6.03	5.44	5.57	6.36	
30.4	5.12	4.53	3.82	3.76	3.84	3.62	3.64	3.56	4.91	4.35	3.90	4.58	4.13	4.23	4.91	
53.8	3.21	2.84	2.38	2.31	2.38	2.22	2.23	2.19	3.10	2.74	2.46	2.91	2.52	2.60	3.08	
72.3	1.58	1.47	1.29	1.27	1.30	1.24	1.25	1.23	1.73	1.60	1.41	1.64	1.50	1.53	1.73	
Temp.	33°	63°	104°	112°	103°	128°	126°	134°	24°	59°	99°	43°	83°	74°	25°	
87.5	0.83	0.72	0.67	0.64	0.62	0.62	0.68	0.74	0.72	0.74	0.83					
94.0	0.49	0.44	0.42	0.40	0.39	0.40	0.41_7	0.44	0.43	0.47	0.51					
97.1	0.35	0.31	0.30	0.29	0.28_8	0.29	0.29_5	0.31	0.30_5	0.33	0.34					
100.0	0.81	0.70	0.64	0.61	0.58	0.59	0.65	0.68	0.66	0.74	0.80					
Temp.	22°	72°	98°	115°	123°	121°	96°	76°	85°	47°	17°					

Auf der gestrichelten Kurve sind die beim erstmaligen Erhitzen erhaltenen Leitfähigkeitswerte enthalten. Diese hohen Werte nahmen bei längerem Erhitzen ab, und schließlich resultierte die in der Figur ausgezogene Kurve, die trotz aller möglichen Temperaturveränderungen konstant blieb. Man konnte also annehmen, daß diese Kurve die stabilen Verhältnisse in der Legierung charakterisierte. Diese Änderung der Leitfähigkeit, die auf Strukturänderungen der Legierung zurückzuführen ist, wurde schon früher beobachtet und als „Alterungserscheinung" bezeichnet. Die stabile Form stellte sich, wie aus den Kurven ersichtlich, bei höherer Temperatur viel leichter ein und blieb erhalten, wenn die Legierung sehr langsam abgekühlt wurde.

Bei den hochprozentigen Bi-Legierungen konnten Alterungserscheinungen nicht beobachtet werden.

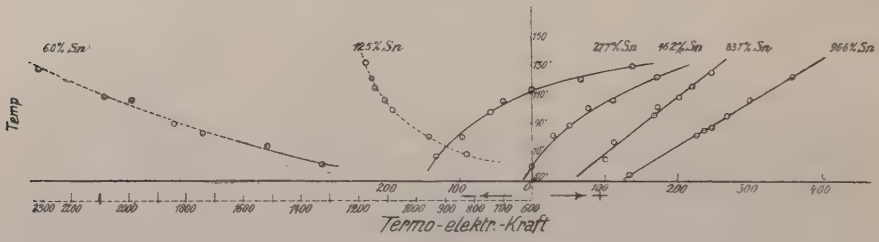


Fig. 10.

Ein Umwandlungspunkt wurde bei diesen Legierungen nicht gefunden.

Nachdem die elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt worden waren, wurden wiederum die Thermokräfte derselben Stäbe, die die stabilen Leitfähigkeitswerte angenommen hatten, gegen reines Silber gemessen. Da dabei der Stab mit 97.1% Bi zerbrach, wurde ein neuer Stab mit 98.6% Bi gegossen, und, nachdem dessen Leitfähigkeit in der stabilen Form bei 20° zu 0.32 bestimmt worden war, für die Messung der Thermokräfte verwendet. In Tabelle 8 sind die Werte aufgezeichnet und Fig. 10 stellt die Temperatur/$\mu\mu$-Volt-Kurven dar.

Aus diesen Kurven konnte man ersehen, daß die Alterungserscheinungen sich nicht bemerkbar machten. Der Grund dafür war, daß sich die Stäbe, wie schon gesagt, im stabilen Zustande befanden. Daß sich die Alterungserscheinungen rasch abgekühlter Sn-Bi-Legierungen auch bei den Messungen der Thermokräfte bemerkbar machen, hat schon Jäntsch nachgewiesen.

Aus Tabelle 8 ersieht man, daß Sn schwach, Bi sehr stark positiv, eine Legierung von 98.6% Bi dagegen sehr stark negativ ist. Es findet also ein sehr starker Abfall der Thermokräfte von + 6600 beim reinen Wismut zu ca. — 1700 bei einer 98.6%igen Bi-Legierung statt.

Das eigentümliche Verhalten der Thermokräfte ersieht man noch besser, wenn diese wieder in das Diagramm eingezeichnet werden. Fig. 11 stellt dieses Diagramm in Atomprozenten dar; links auf der Abszisse steht Bi, rechts Sn, während auf den Ordinaten Leitfähigkeiten, Thermokräfte, Temperaturkoeffizienten und Temperaturen aufgezeichnet sind.

Um den Knickpunkt bei 71% Bi (Fig. 11) genauer

Fig. 11.

Tabelle 8.

Die Thermogröße der Sn-Bi-Legierungen.

Atom % Bi	+ oder −	Temperatur	m/m Volt													
3.4	+	54°	134	82°	226	104.5°	300	87.5°	245	122°	360	85.5°	237	94.5°	268
6.8	+	56.5°	127	68.5°	160	86.5°	225	102°	274	86°	225	114.5°	310	73°	186
10.0	+	74.5°	175	99°	249	113.5°	311	105.5°	268	64°	141	93°	230	122°	317
13.2	+	54.5°	115	82°	186	106.5°	259	88.5°	209	123.5°	313	87°	207	97°	232
16.3	+	76°	113	101°	172	115.5°	220	108°	203	65.5°	102	95°	169	125.5°	246
30.4	+	69°	75	97°	131	118.5°	186	85°	112	102.5°	151	78.5°	99	57.5°	62
53.8	+	71°	00	100°	78	121.5°	173	86.5°	53	105.5°	112	81°	36	60°	00
72.3	±	80°	−96	105°	−39	120.5°	+47	113°	±00	67.5°	−132	97.5°	−58	130°	+129
87.5	−	79.5°	954	106.5°	1110	121°	1153	114°	1147	68°	825	98.5°	1087	132°	1174
94.0	−	74.5°	1514	105.5°	1988	127°	2316	88.5°	1845	108°	2087	83°	1737	61.5°	1321
97.1		Stab zerbrochen													
98 6	−	61.5°	1245	73.5°	1437	93°	1633	110°	1693	90°	1593				
100.0	+	72°	4436	103.5°	6600	125°	7995	87°	5383	106.5°	6734	82°	5098	62°	3694

festzulegen, wurde nachträglich noch eine 67.3%ige Bi-Sn-Legierung gegossen. Die Werte dieser Legierung sind folgende:

	λ 25°	λ 100°	P_z	P_a
elektr. Leitfähigkeit	2.11	1.61	3.11	2.37

Thermokraft bei 0° und 100° + 42 $\mu\mu$ Volt.

Betrachten wir zuerst die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit. Bis gegen 14% Wismut sinkt die Kurve ziemlich stark, dann fällt sie anscheinend kontinuierlich mit sanfterer Neigung bis 1.5% Sn, doch ohne eine Gerade zu bilden. Von 1.5% Sn an steigt sie ein kurzes Stück an. Die Kurve läßt sich, wie später noch näher begründet wird, folgendermaßen deuten: Bis 14% Bi haben wir homogene Mischkristalle, von da an bis zu 1.5% Sn 2 Arten von Mischkristallen und von 1.5—0.0% Sn wiederum homogene Mischkristalle.

Frühere Forscher hatten dieses System auch schon gemessen: so fanden Mathiessen[1] und Schulze[2] auf Grund ihrer Leitfähigkeitsmessungen Mischbarkeit bis 99.4 Vol.-% Bi resp. 7 Vol.-% Bi. Das dazwischen liegende Kurvenstück stellt bei ihnen eine Gerade dar. v. Lepkowski[3] fand dagegen nach der mikroskopischen Untersuchung die Grenze der Mischfähigkeit bei 1.1—1.5 Gew.-% Sn. Auf der Zinnseite wurde die Mischfähigkeitsgrenze von Kapp[4] durch thermische Analyse bei ca. 14 Vol.-% Bi festgelegt, von Rudberger[5] dagegen bei 9 Vol.-% Bi, und v. Lepkowski nimmt die Grenze bei ca. 6% Bi an. Er versuchte auch hier die mikroskopischen Bilder aufzunehmen, doch ohne sichere Ergebnisse, da die Struktur der Schliffe sehr verschwommen war.

Sein neuestes Diagramm der thermischen Analyse, das hier wiedergegeben ist, zeigt nur auf der Sn-Seite bei etwa 14% Bi den Beginn des Systems an.

Unsere Leitfähigkeitskurve würde also die Angaben von Kapp, auf der Zinnseite und diejenigen von Stoffel auf der Wismutseite unterstützen. Nur eine Eigentümlichkeit fällt an der Kurve noch auf, nämlich das Stück zwischen 14% Bi und 1.5% Sn. Dieses sollte eigentlich eine Gerade sein nach Analogie unseres Befundes

[1] Mathiessen, l. c.
[2] Schulze, l. c.
[3] v. Lepkowski, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 287.
[4] Kapp, Diss. Königsberg 1901.
[5] Rudberger, *Pogg. Ann.* **18** (1830), 240.

bei Cd-Sn; daß dies nicht der Fall ist, läßt sich vielleicht aus der eigentümlichen Kristallstruktur dieser Legierung, wie später gezeigt werden wird, erklären.

Auch von dieser Kurve wurden die Temperaturkoeffizienten nach Guertler ausgerechnet und in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Werte für P_z wurden in das Diagramm eingetragen. Die Kurve, die durch diese Punkte definiert wird, nimmt einen sehr auffallenden Verlauf. An beiden Enden lassen sich wieder bis 14% Bi resp. 1.5% Sn Homogenität erkennen, das dazwischen liegende Kurvenstück, das nach den Betrachtungen von Guertler eine Gerade bilden sollte, zeigt aber ein Maximum bei ca. 71% Bi. Kapp und Lepkowski[1] geben den eutektischen Punkt bei 58 Gewichtsprozent an. Rechnen wir diesen Wert in Atomprozente um, so ergibt sich der Punkt bei 70.09%. Das Maximum unserer Kurve fällt also mit dem eutektischen Punkt zusammen.

Tabelle 9.

Temperaturkoeffizienten der Sn-Bi-Legierung.

Atom-Prozent Bi	25	100	P_a	P_s
3.4	8.95	6.91	22.8	29.5
6.8	7.96	6.15	22.7	29.4
10.0	7.29	5.84	16.2	24.8
13.2	6.91	5.64	11.4	22.5
16.3	6.36	5.24	17.6	21.4
30.4	4.96	3.88	20.8	26.3
53.8	3.09	2.40	22.3	28.8
72.3	1.73	1.30	24.9	33.1
87.5	0.82	0.67	18.3	22.4
94.0	0.48	0.41	14.6	17.1
97.1	0.34	0.296	12.9	15.2
100.0	0.79	0.63	20.3	25.4
Sn	9.62	7.25	24.6	32.7

An dieser Stelle möchten wir noch auf eine Arbeit von Stoffel[2] hinweisen. Er rechnete die Werte von Kapp in Atomprozente um und gab den eutektischen Punkt bei 43 Atomprozenten Bi an, während dieser tatsächlich bei 70.09 Atomprozent Bi liegt.

Verfolgen wir die Kurve der Thermokräfte, so sehen wir auch hier wieder deutliche Knicke, den ersten bei 14% Bi, den zweiten bei 71% Bi, dann einen rapiden Abfall bis 98% Bi, zuletzt einen beinahe senkrechten Anstieg von -2000 zu $+6300$ $\mu\mu$ Volt für reines Bi. Auch hier spricht das Aussehen der Kurve für das Auf-

[1] Lepkowski, l. h.

[2] Stoffel, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 147.

treten homogener Mischkristalle an beiden Enden; interessant ist der Knick beim eutektischen Punkt. Eine solche Kurve wurde schon von JANTSCH[1] aufgenommen, sie stimmt annähernd mit der unsrigen überein.

PLÜSS[2] und MAZZOTTO[3] finden in flüssigem Zustande die Verbindungen $BiSn_2$, PLÜSS außerdem noch die Verbindung Bi_2Sn. An unseren Kurven, sowie an den Leitfähigkeitskurven der früheren Forscher konnten keine solchen Verbindungen festgestellt werden.

Es dürfte jetzt zweifellos sichergestellt sein, daß auf beiden Seiten Mischkristalle vorhanden sind. Die Angabe von PUSCHIN[4], der auf Grund von Potentialmessungen keine Mischfähigkeit auf der Sn-Seite annahm, muß als hinfällig betrachtet werden.

Von Interesse sind noch die mikroskopischen Photographien der Schliffe verschiedener Legierungen.

Die Schliffe der Sn-Bi-Legierungen wurden auf der Bi-Seite mit 1 ccm HCl vom spez. Gew. 1.12 auf 100 Alkohol und auf der Sn-Seite mit 1 g $KClO_3$ auf 1000 ccm HCl 1.12 nach Angaben von CZOCHRALSK[5] geätzt. Die Schliffe auf der Zinnseite waren sehr schwierig herzustellen, da sie, wenn nicht ganz richtig geätzt war, völlig abweichende Bilder zeigten, worauf schon STOFFEL hinwies. Die Schliffe auf der Wismutseite waren dagegen sehr leicht zu erhalten, da die Struktur schon beim Polieren deutlich hervortrat. Wir photographierten von dieser Legierung vier Schliffe. Die reinen Metalle, insbesondere das Wismut, zeigten wieder die großen Kristalle.

Fig. 1—5 (Tafel II) sind die Aufnahmen von 13.2, 53.8, 72.3 und 94.0 Atomprozent Wismut. Fig. 1, 3 und 5 wurden mit einer 53fachen, 2 und 4 mit einer 200fachen Vergrößerung aufgenommen. Fig. 1 stellt einen Schliff mit 13.2% Bi dar. Diese Legierung liegt also nach unseren Kurven noch im einphasigen Mischkristallgebiet.

Betrachten wir den Schliff, so können wir die Umgrenzungslinien der einzelnen Kristalle erkennen und sehen, daß das ganze Bild eine einheitliche Kristallmasse aufweist, die sich auch bei 200facher Vergrößerung nicht in verschiedene Kristallarten auflösen läßt. Dieser Schliff ist nicht sehr gut, doch sind gerade die

---

[1] JANTSCH, l. c.

[2] PLÜSS, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 34.

[3] MAZZOTTO, Mom. R. Ist. LOMBARDO.

[4] PUSCHIN, *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 24.

[5] CZOCHRALSK, *Int. Zeitschr. f. Metallographie* 8 (1916). 1.

Schliffe in diesem Gebiet, wie schon erwähnt, sehr schwierig herzustellen.

Fig. 2 (Tafel II) mit 53.8 Atomprozent Bi zeigt in der 200fachen Vergrößerung deutlich 2 Kristallarten, nämlich gesättigte Zinnmischkristalle neben Eutektikum. Genau das gleiche Bild zeigt auch die Legierung mit 67.3 Atomprozent Bi.

Fig. 3 (Tafel II) ist die 72.3%ige Bi-Legierung in 53facher Vergrößerung. Hier sieht man den einzelnen großen Bi-Mischkristall neben dem Eutektikum.

Fig. 4 (Tafel II) stellt die 200fache Vergrößerung derselben Aufnahme dar ohne den Bi-Mischkristall. Die lamellare Struktur läßt sich gut erkennen.

Aus Fig. 2 u. 3 ersieht man den großen Unterschied zwischen über- und untereutektischen Wismutlegierungen. Während die untereutektischen Legierungen fein kristallinisch sind, treten in den übereutektischen Legierungen sofort die großen Bi-Mischkristalle auf.

In Fig. 5 (Tafel II) einer 94.0%igen Legierung fallen die riesigen primär ausgeschiedenen Bi-Mischkristalle sogleich auf, während das Eutektikum an seiner Struktur zu erkennen ist.

Die übrigen Schliffe, die nicht photographiert wurden, zeigten die gleichen Bilder. Das Eutektikum ließ sich bis 1.5% Sn verfolgen. Die mikroskopische Untersuchung bestätigt somit unsere aus den Kurven gezogenen Schlußfolgerungen.

Es wäre nun noch eine Erklärung für den Knick der Kurve der thermoelektrischen Kraft beim eutektischen Punkte zu suchen. Zu diesem Zwecke müssen wir die Struktur der Legierungen in Betracht ziehen. Die Legierungen zwischen reinen Zinnmischkristallen und Eutektikum sind fein kristallin und die Änderung der E. K. von 14% Bi bis zum Eutektikum vollzieht sich langsam. Vom Eutektikum bis zu 1.5% Sn treten große an Wismut reiche Kristalle in immer wachsender Masse auf und die E. K. ändert sich überaus stark. Der Knick in der Kurve fällt mit dem Auftreten der großen an Wismut reichen Kristalle zusammen. Der mit 1.5% Sn gesättigte Mischkristall hatte eine Thermokraft von — 2000, während das feinkristallisierte Eutektikum ca. 30 Mikrovolt aufwies. Wir können also annehmen, daß der Knick mit dem enormen Größenunterschied der Kristalle zusammenhängt.

Auch das Maximum der Temperaturkoeffizientenkurve, das bisher noch niemals bei einem Eutektikum beobachtet worden ist, scheint mit der soeben besprochenen Kristallisierung in Zusammenhang zu

stehen. Guertler, der die Temperaturkoeffizienten dieser Legierung nach den Angaben von Weber ausrechnete, fand an Stelle des Maximums eine Gerade.

An dieser Stelle wäre noch einmal, wie Jantsch schon bemerkte, darauf hinzuweisen, daß die Thermokraft von reinem Bi durch sehr geringe Zusätze enorm heruntergedrückt wird, so daß man diese Methode zur Reinheitsprüfung von Bi verwenden kann.

Auch bei dieser Legierung wurden einige Analysen gemacht, wobei sich wieder genügende Übereinstimmung mit den durch Einwage berechneten Werten ergaben.

Schließlich sei noch die Zusammenstellung der Werte der elektrischen Leitfähigkeit von reinem Bi früherer Forscher gegeben.

Leitfähigkeit von reinem Bi.

Temperatur	Forscher	λ
0°	v. Aubel	0.920
0°		0.926
Zimmertemp.	F. A. Schulze	0.830
18°	Jäger u. Diesselhorst	0.840
100°		0.624
100°	Lorenz	0.630
25°	Bucher	0.811
100°		0.630

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um Stäbe im Vakuum zu gießen.

2. Es wurde ein Apparat konstruiert, um den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Stäben bequem zu messen.

3. Durch Messen der elektrischen Leitfähigkeiten, der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, der Thermokraft und der Untersuchung der mikroskopischen Schliffaufnahmen wurde bewiesen:

a) daß bei der Sn-Cd-Legierung Mischbarkeit bis 3% Cd und 3% Sn vorhanden ist; während die dazwischen liegenden Legierungen aus Gemengen der beiden Kristallarten bestehen.

b) daß bei der Bi-Sn-Legierung Mischfähigkeit bis zu 14% Bi resp. 1.5% Sn besteht. Die dazwischen liegenden Legierungen sind feste Gemenge der beiden Mischkristallarten. Die Kurve der Thermo-

kräfte und der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeiten bilden in diesem Gebiet keine Geraden, sondern enthalten Knicke, die wahrscheinlich durch die sehr verschiedene Struktur der über- und untereutektischen Legierungen zu erklären ist.

Bei dieser Legierung wurden auch die „Alterungserscheinungen" mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeiten festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig in der Zeit vom Winter-Semester 1913/14 bis Sommer-Semester 1916 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Le Blanc danke ich herzlich für das Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge während der Ausführung der Arbeit.

Leipzig, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1916.

Lebenslauf.

Ich, Armin Bucher aus Dielsdorf (Kt. Zürich), geb. 10. Januar 1889 in Regensberg (Kt. Zürich), Sohn des Jakob Bucher, Dr. med. in Dielsdorf und der Anna Bucher geb. Benz, besuchte von Ostern 1902—04 das Gymnasium und darauf $4^1/_2$ Jahre bis September 1908 die Industrieschule (Oberrealschule) in Zürich, von der ich im September 1908 mit dem Maturitätszeugnis entlassen wurde. Darauf bezog ich die eidg. techn. Hochschule in Zürich vom Oktober 1908 bis März 1912 und nach Erlangung des Abgangszeugnisses die Universität Leipzig vom Oktober 1912 bis August 1914 und, nach einer Unterbrechung wegen Einberufung zur schweizerischen Grenzbesetzung, vom 25. April 1915 bis Mai 1916.

Ich hörte die Vorlesungen der Herren Dozenten: Rudio, Grubenmann, Heim, Keller, Weiss, Willstätter, Treadwell, Bosshard, Cérésole, Hartwich, Weber, Bredig, Baur, Barbieri, Baragiola, Heinemann, Le Blanc, Böttger, Schaum, und besuchte die Laboratorien und Übungen der Herren Dozenten: Rudio, Weiss, Willstätter, Treadwell, Bosshard, Cérésole, Grubenmann, Hartwich, Weber, Baur, Le Blanc, Böttger, Schaum.

Meine Dissertation entstand unter der Leitung des Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Le Blanc in Leipzig.

Daselbst bestand ich auch das Verbandsexamen als Chemiker.

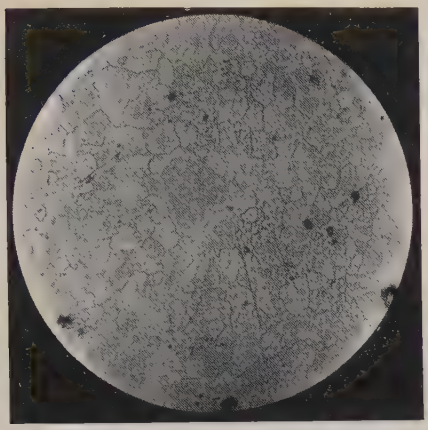


Fig. 1. Vergr. 320.

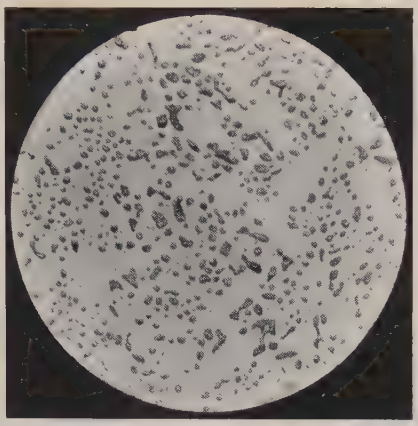


Fig. 2. Vergr. 320.

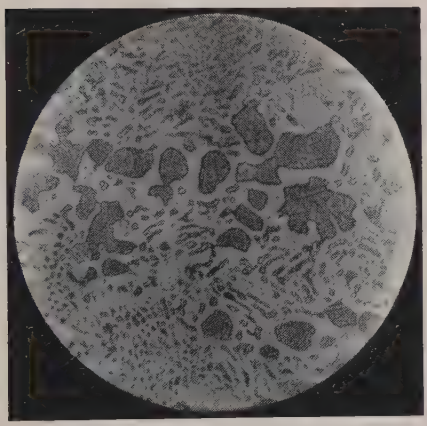


Fig. 3. Vergr. 260.

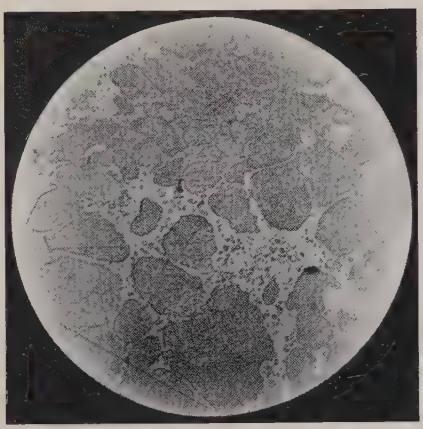


Fig. 4. Vergr. 260.

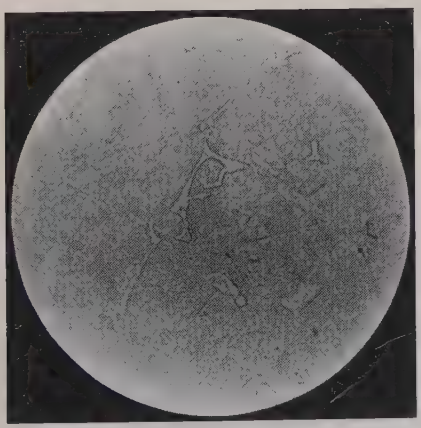


Fig. 5. Vergr. 260.

A. Bucher.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

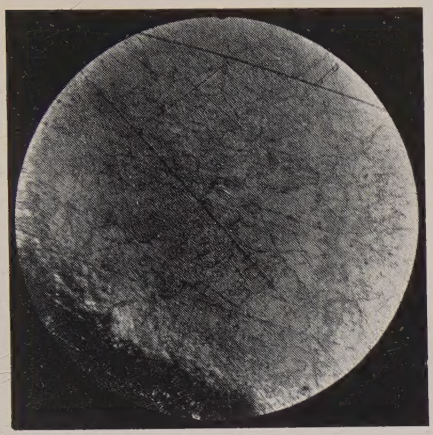


Fig. 1. Vergr. 53.

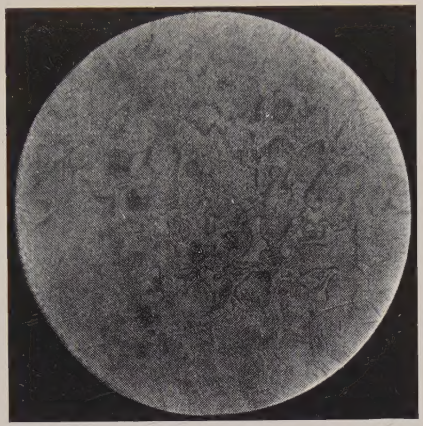


Fig. 2. Vergr. 200.

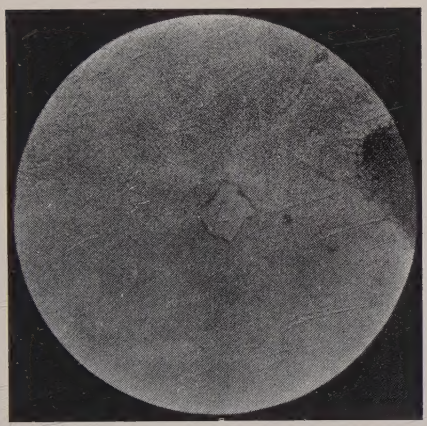


Fig. 3. Vergr. 53.

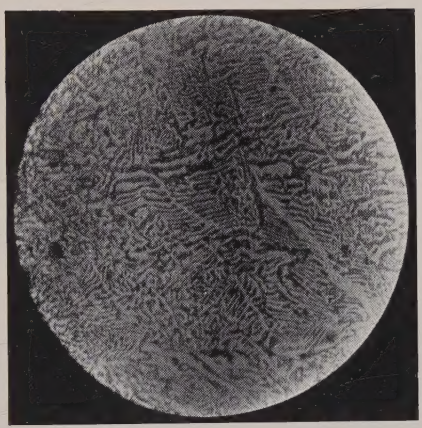


Fig. 4. Vergr. 200.

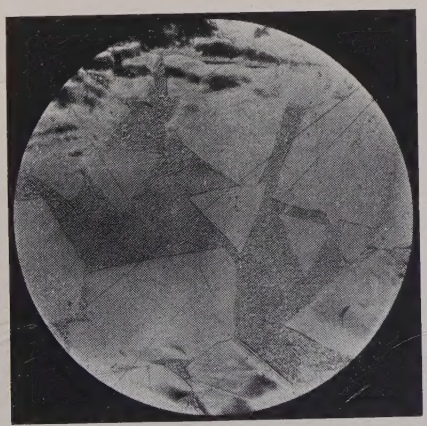


Fig. 5. Vergr. 53.

A. Bucher.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.